

396.43041X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): AMAKAWA, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: August 20, 2003  
Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLYLENEDIAMINE  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

August 20, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-245222, filed August 26, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2002年 8月26日

出 願 番 号

Application Number: 特願2002-245222

[ST.10/C]:

[JP2002-245222]

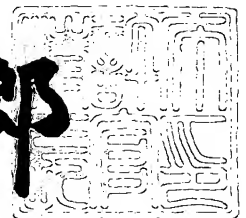
出 願 人

Applicant(s): 三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032952

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-263

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C209/48

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社  
                                社新潟工場内

    【氏名】 天川 和彦

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社  
                                社新潟工場内

    【氏名】 山本 康夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キシリレンジアミンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フタロニトリルを触媒の存在下、液相で水素化してキシリレンジアミンを製造する方法であって、フタロニトリルの水素化反応に使用されることによって活性が低下した触媒を、以下の（１）および（２）の工程によって再生処理した後に、反応系で触媒として再使用することを特徴とするキシリレンジアミンの製造方法。

（１）水素含有ガス存在下、140～200℃の範囲であり、かつ平均温度が180℃以下の温度において1時間以上処理する工程

（２）水素含有ガス存在下、200～400℃の範囲の温度で処理する工程

【請求項 2】 フタロニトリルの水素化を固定床反応器で行うことを特徴とする請求項 1 に記載のキシリレンジアミンの製造方法。

【請求項 3】 触媒がニッケルおよび／またはコバルト含有触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のキシリレンジアミンの製造方法。

【請求項 4】 触媒がニッケル含有触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のキシリレンジアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は触媒の存在下、液相でフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンを製造する方法に関する。さらに詳しくは反応に使用されることによって活性の低下した触媒の活性を回復し、フタロニトリルの水素化反応に触媒として再使用することによってキシリレンジアミンを製造する方法に関するものである。キシリレンジアミンはポリアミド樹脂、硬化剤等の原料、およびイソシアネート樹脂等の中間原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

フタロニトリルを触媒の存在下で水素化してキシリレンジアミンを製造する方法はよく知られている。

例えば特公昭38-8719号公報にはフタロニトリルをアルコール系溶媒中で微量の苛性アルカリ剤と共にラネーニッケルを用い、オートクレーブによる回分水素化反応を行い対応するジアミンを得ることが記載されている。特開昭54-41804号公報にはフタロニトリルをアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコラートとラネーニッケル触媒の存在下、低級アルコールと環式炭化水素との混合溶媒中でオートクレーブによる回分水素化反応により対応するジアミンを得ることが記載されている。また特公昭53-20969号公報にはNi-Cu-Mo系触媒によりフタロニトリルを液相下水素で接触還元することが記載されており、固定床方式による連続水素化が例示されている。

#### 【0003】

上記のいずれの方法においても触媒は使用に伴って次第に触媒活性が低下して満足な収率が得られなくなる。また固定床形式の反応装置においては活性低下のみならず、触媒への高沸物付着に起因する触媒層の差圧が発生し、運転の継続が不可能となる。

#### 【0004】

ニトリル水素化に使用された触媒の再生に関しては、Journal of Catalysis 143 (1993) 187-200に、気相におけるアセトニトリルの水素添加に使用されたニッケル触媒 (SiO<sub>2</sub> 上ニッケル分25重量%) が、200℃以上の温度における水素処理により再生され得ることが記載されている。また特表2000-508305号公報にはアジポニトリルの水素化により6-アミノカプロニトリルとヘキサメチレンジアミンとを同時に製造するに際し、反応に使用したニッケル含有触媒を、150～400℃において0.1～30MPaの水素圧、2～48時間の処理時間で、触媒を水素により処理することにより再生され得ることが記載されている。特表2000-508304号公報には炭素-窒素不飽和結合を含む化合物を水素化してNH<sub>2</sub>含有化合物を製造するに際し、反応に使用したコバルトまたは鉄含有触媒を、150～400℃において0.1～30MPaの水素圧、2～48時間の処理時間で、触媒を水素により処理すること

により再生され得ることが記載されている。好ましい炭素-窒素不飽和結合を含む化合物として脂肪族ニトリル、特にアジポニトリルを挙げており、実施例においてはアジポニトリルおよび3-シアノ-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイミンの水素化反応に使用された触媒の再生が示されている。さらに特表2001-526956号公報にはニトリルの水素化に使用したラネーニッケル触媒を、0.01モル/リットル以上の塩基性イオン濃度を有する塩基性化合物の水溶液中、130℃未満の温度で処理後、洗浄水の最終pHが12～13になるまで洗浄することで、触媒が再生され得ることが記載されており、アジポニトリルの水素化反応に使用された触媒の再生が例示されている。

#### 【0005】

上述引用文献はいずれも主に脂肪族ニトリルの水素化に使用された触媒の再生に関するものであり、芳香族ジニトリルであるフタロニトリルの水素添加に使用される触媒をも再生し得るかについては明らかにしていない。また、固定床形式において触媒層の差圧が発生した場合にこの差圧を解消しうるかどうかについては明らかにされていない。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンを製造するに際して、反応に使用されることにより低下した触媒活性を回復させ、さらに固定床形式においては触媒層に発生した差圧を解消して、触媒を再使用可能な状態に再生し、フタロニトリル水素化反応触媒として再使用することによってキシリレンジアミンを製造する方法を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、活性が低下した触媒を水素含有ガスの存在下特定の条件で処理することによって上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

#### 【0008】

すなわち本発明は、フタロニトリルの水素化反応に使用されることによって活

性が低下した触媒を、以下の（１）および（２）の工程によって再生処理した後に、反応系で触媒として再使用することを特徴とするキシリレンジアミンの製造方法である。

（１）水素含有ガス存在下、140～200℃の範囲であり、かつ平均温度が180℃以下の温度において1時間以上処理する工程

（２）水素含有ガス存在下、200～400℃の範囲の温度で処理する工程

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。本発明において原料として使用するフタロニトリルとはベンゼン環にニトリル基が2個置換しているものを指し、例えばイソフタロニトリル、テレフタロニトリル等が挙げられる。またニトリル基の他にフッ素、塩素などのハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が置換している化合物、例えば2-クロロテレフタロニトリル、5-メチルイソフタロニトリル、4-メチルイソフタロニトリルなども使用することができる。これらを水素化反応させることにより対応するキシリレンジアミンが得られる。

#### 【0010】

本発明では、水素化反応を液相条件下で行い、その際、反応溶媒を用いることが好ましい。反応溶媒としては水素化反応条件下で安定な種々の溶媒を使用することができる。具体的にはトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の低級脂肪族アミド系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、アンモニア等が挙げられる。またこれらの溶媒から2種類以上を選択して併用してもよい。アンモニアを用いることでキシリレンジアミン収率を高めることができるため、溶媒の一部にアンモニアを選択するのが好ましい。溶媒の使用量はフタロニトリル1重量部に対して1～99重量部の範囲、好ましくは1.5～99重量部である。

#### 【0011】

フタロニトリルの水素化反応に用いられる水素は反応に関与しない不純物、例

例えばメタン、窒素等を含んでいても良いが、不純物濃度が高いと必要な水素分圧を確保するために反応全圧を高める必要があり工業的に不利となるため、水素濃度は50mol%以上が好ましい。

## 【0012】

本発明における触媒としては公知の担持および非担持金属触媒、ラネー触媒等の水素化触媒が使用できるが、活性金属成分としてニッケル、コバルト、パラジウム、ルテニウム、ロジウムから選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒が好ましく、中でもニッケルおよび／またはコバルト含有触媒が好適に用いられ、ニッケル含有触媒が特に好ましい。担持触媒の場合、使用される担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等が挙げられる。触媒は必要に応じてLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Ca、Ba、Ti、Cu、Cr、Zn、Mn、Mg、Fe、Ga、Ge、Nb、Ir、Pt、Bi、Al、Si、In、Sr、CeおよびMoよりなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を添加して変性することができる。

## 【0013】

また、本発明においては、水素化反応に際し、反応促進や収率向上等の目的で添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物やアルコール等が挙げられ、具体的には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

## 【0014】

水素化反応の形式は固定床、懸濁床のいずれも可能であり、また回分式、連続式の何れの方式も可能であるが、固定床連続流通式が簡便で好適である。水素化反応の反応温度は20～250℃、好ましくは20～200℃であり、反応圧力は0.5～30MPa、好ましくは1～20MPaである。

## 【0015】

水素化反応においてはフタロニトリルの転化率が95mol%以上、好ましくは転化率が実質的に100mol%で、中間体であるシアノベンジルアミン（例えば原料がイソフタロニトリルの場合は3-シアノベンジルアミン）の生成比率が2mol%以下、好ましくは1.0mol%以下となるように、反応温度や原



料供給量等の条件を選択するのが、キシリレンジアミンの生産性の面から好ましい。また中間体であるシアノベンジルアミンは、一般に対応するキシリレンジアミンとの沸点差が小さく通常の蒸留による分離が困難である。よってキシリレンジアミンを効率よく生産するにあたっては、水素化反応出口におけるシアノベンジルアミンの濃度を低く制御することが好ましく、これによりキシリレンジアミンの精製が容易となる。

## 【 0 0 1 6 】

本発明においては活性の低下した触媒を、水素含有ガス存在下処理して再生する。触媒再生あたっては再生処理に先だって反応器内に存在する液成分を除去する。また必要に応じて反応溶媒で触媒を洗浄しても良い。分離された使用済み触媒は引き続いて水素含有ガスで処理される。水素含有ガスによる触媒の再生処理は、フタロニトリルの水素化反応に用いた反応器内で実施するのが簡便であり、好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

水素含有ガスによる触媒の再生処理は（１）水素含有ガス存在下、 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、かつ平均温度が $180^{\circ}\text{C}$ 以下の温度において１時間以上処理する工程（以後、低温処理工程と称する）、（２）水素含有ガス存在下 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で処理する工程（以後、高温処理工程と称する）、の２つの工程からなる。再生処理は低温処理工程単独のみでは触媒は十分に再生されない。一方低温処理工程を経ずに高温処理工程を実施する場合は、再生処理による発熱やガス発生のため再生処理条件の制御が困難となり、特に工業的規模の装置において好ましくない。

## 【 0 0 1 8 】

低温処理工程の温度は $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、かつ平均温度が $180^{\circ}\text{C}$ 以下である。本発明における平均温度とは $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ で実施される低温処理工程における時間平均温度のことを指し、温度を時間で積分した値を処理時間長で割った値により定義される。低温処理を実施するに際しては、 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲の中で処理の最中に温度を変化させてもよく、例えば一定温度保持過程および昇温または降温過程を組み合わせた工程とすることも可能である。低

温処理工程の処理時間は、1時間以上であり、1～20時間が好ましい。

高温処理工程の温度は200～400℃の範囲である。この温度範囲の中で処理の最中に温度を変化させてもよく、例えば一定温度保持過程および昇温または降温過程を組み合わせた工程とすることも可能である。高温処理工程の処理時間は、通常3～300時間の範囲から選ばれる。処理時間の長さおよび処理温度は、触媒の種類や活性低下の程度に依存し、活性低下の程度が激しい場合には処理時間を長くするのが好ましい。

#### 【0019】

触媒の再生に用いられる水素含有ガスは触媒再生を妨げない不活性な不純物、例えばメタン、窒素等を含んでいても良い。好ましい水素圧は0.01～30MPaであり、より好ましくは0.01～15MPaである。

#### 【0020】

かかる処理により、反応に使用されることにより低下した触媒活性を回復させ、さらに固定床形式においては触媒層に発生した差圧が解消され、触媒は再使用可能な状態を回復し、フタロニトリル水素化反応触媒として再使用に供してキシリレンジアミンを製造することが可能となる。

#### 【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

#### 【0021】

##### 実施例1

##### <触媒調製>

硝酸ニッケル6水和物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  305.0g、硝酸銅3水和物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  6.5gおよび硝酸クロム9水和物 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  7.1gを40℃の純水1kgに溶解し、さらに珪藻土29.6gをこの水溶液に懸濁させながら40℃で攪拌した。この溶液に、炭酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{CO}_3$  128.6gを40℃の純水1kgに溶解した水溶液をよく攪拌しながら注加して沈殿スラリーを調製した。このスラリーを80℃まで昇温し、30分同温度で保持する。こうして得られた沈殿スラリーを濾過洗浄

し、沈殿物を得た。この沈殿物を  $110^{\circ}\text{C}$  で 1 晩乾燥し、 $380^{\circ}\text{C}$  1 8 時間空気雰囲気下で焼成した。この焼成粉に 3 重量% グラファイトを混合し、 $3.0\text{ mm } \phi \times 2.5\text{ mm}$  に打錠成形した。この成型品を水素気流中  $400^{\circ}\text{C}$  で還元した。還元後の成型品を希薄酸素ガス（酸素/窒素 =  $1/99$ （体積比））流通下、室温～ $40^{\circ}\text{C}$  以下の温度で一晩酸化処理して安定化させた。さらに成型品を破碎して  $12 \sim 28\text{ mesh}$  に粒度を揃えた破碎触媒を得た。これを触媒 A とした。

## 【 0 0 2 2 】

## ＜水素化反応試験＞

触媒 A  $10\text{ g}$  を管状反応管（内径  $10\text{ mm}$ 、充填高さ  $130\text{ mm}$ ）に充填した。触媒を水素気流下  $200^{\circ}\text{C}$  で還元して活性化させた後、イソフタロニトリル（IPN と称す）、メタキシレン（MX と称す）、アンモニア（ $\text{NH}_3$  と称す）の混合液で、組成が  $\text{IPN} : \text{MX} : \text{NH}_3 = 6 : 54 : 40$ （重量比）である水素化原料液を、 $32\text{ g/h}$  の速度で反応管上方から供給し、反応圧力  $7\text{ MPa}$  で  $20\text{ N l/h}$  の水素ガスを圧入して  $55^{\circ}\text{C}$  で水素化反応を行った。得られた反応器出口液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、イソフタロニトリルの転化率は  $100\%$ 、メタキシリレンジアミン収率は  $91.6\text{ mol}\%$ 、3-シアノベンジルアミンの収率は  $0.1\text{ mol}\%$  であった。上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続したところ、24 日目に触媒層の入口と出口の差圧が  $0.5\text{ MPa}$  に上昇したので水素化原料液および水素ガスの供給を停止して反応を中断した。

## 【 0 0 2 3 】

## ＜触媒の再生処理＞

触媒層を室温まで冷却後、反応器の圧力を常圧とした後、触媒層に  $5\text{ L/h}$  の水素を流通させた。触媒層を  $150^{\circ}\text{C}$  まで加熱して 2 時間水素の流通を継続した後、さらに  $4^{\circ}\text{C/min}$  の速度で触媒層の温度を  $260^{\circ}\text{C}$  まで加熱し、40 時間水素流通を継続した後、触媒層を室温まで冷却した。

## 【 0 0 2 4 】

## ＜再生後の水素化反応試験＞

再生後の水素化反応を上述の同じ条件で再開した。反応温度  $55^{\circ}\text{C}$  において、

イソフタロニトリルの転化率は100%、メタキシリレンジアミン収率は90.9mol%、3-シアノベンジルアミンの収率は0.1mol%であり、新触媒とほぼ同等の成績を示した。触媒層の差圧は0.00MPaであり、差圧は完全に解消された。

## 【0025】

## 比較例1

## ＜水素化反応試験＞

触媒A10gを管状反応管（内径10mm、充填高さ130mm）に充填した。触媒を水素気流下200℃で還元して活性化させた後、イソフタロニトリル（IPNと称す）、メタキシレン（MXと称す）、アンモニア（NH<sub>3</sub>と称す）の混合液で、組成がIPN:MX:NH<sub>3</sub>=6:54:40（重量比）である水素化原料液を、32g/hの速度で反応管上方から供給し、反応圧力7MPaで20Nl/hの水素ガスを圧入して55℃で水素化反応を行った。得られた反応器出口液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、イソフタロニトリルの転化率は100%、メタキシリレンジアミン収率は90.9mol%、3-シアノベンジルアミンの収率は0.1mol%であった。上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続したところ、22日目に触媒層の入口と出口の差圧が0.5MPaに上昇したので水素化原料液および水素ガスの供給を停止して反応を中断した。

## 【0026】

## ＜触媒の再生処理＞

触媒層を室温まで冷却後、反応器の圧力を常圧とした後、触媒層に5L/hの水素を流通させた。触媒層を150℃まで加熱して2時間水素の流通を継続した後、触媒層を室温まで冷却した。

## 【0027】

## ＜再生後の水素化反応試験＞

再生後の水素化反応を上述の同じ条件で再開した。反応温度55℃において、イソフタロニトリルの転化率は45.1%、メタキシリレンジアミン収率は0.1mol%、3-シアノベンジルアミンの収率は28.6mol%であった。触

媒層の差圧は 0.4 MPa であった。

【0028】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によればフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンを製造するに際して、反応に使用されることにより低下した触媒活性を回復させ、さらに固定床形式においては触媒層に発生した差圧を解消して、触媒を再使用可能な状態に再生し、フタロニトリル水素化反応触媒として再使用することによってキシリレンジアミンを製造することが可能となる。従って、触媒を長期間用いることが可能となり、触媒費の大幅な削減が可能となるため、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的はフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンを製造するに際して、反応に使用されることにより低下した触媒活性を回復させ、さらに固定床形式においては触媒層に発生した差圧を解消して、触媒を再使用可能な状態に再生し、フタロニトリル水素化反応触媒として再使用することによってキシリレンジアミンを製造する方法を提供する。

【解決手段】 フタロニトリルの水素化反応に使用されることによって活性が低下した触媒を、2段階の特定温度条件下で再生処理した後に、反応系で触媒として再使用する。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 5 2 2 2	
受付番号	5 0 2 0 1 2 6 0 5 7 9	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年	8 月 2 7 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社